

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10029804 A**(43) Date of publication of application: **03.02.98**

(51) Int. Cl.

C01B 3/58
B01J 23/46
C01B 31/20
// B01D 53/86

(21) Application number: **08203240**(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**(22) Date of filing: **12.07.96**(72) Inventor: **AOYAMA SATOSHI**

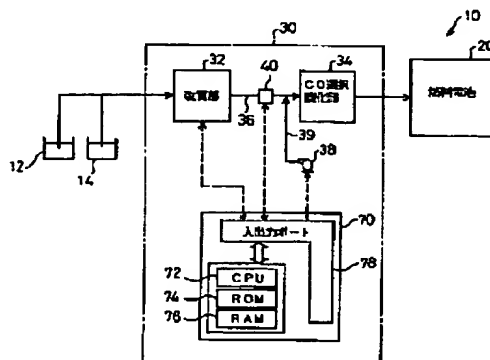
(54) **CARBON MONOXIDE
 CONCENTRATION-REDUCING DEVICE AND
 METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively reduce a carbon monoxide concn. in a hydrogen-rich gas over a wide temp. range.

SOLUTION: A CO selectively oxidizing part 34 is provided in a fuel cell system 10, and the carbon monoxide concn. in a reformed gas formed at a reforming part 32 is reduced to a very low level at this CO selectively oxidizing part 34. A CO selectively oxidizing catalyst carrying ruthenium on a carrier consisting of zirconia is packed at the CO selectively oxidizing part 34. In the ruthenium catalyst deposited on the zirconia carrier, a strict temp. control is not required at the CO selectively oxidizing part 34 since a temp. range capable of sufficiently reducing the carbon monoxide concn. is very wide as 80-200°C. The carbon monoxide concn. is stably reduced even in the case when a loading at the CO selectively oxidizing part 34 is increased and decreased by fluctuating a loading and an inside temp. of the CO selectively oxidizing part 34 is changed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



No English

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-29804

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/58			C 0 1 B 3/58	
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
C 0 1 B 31/20			C 0 1 B 31/20	A
// B 0 1 D 53/86			B 0 1 D 53/36	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-203240

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 青山 智

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

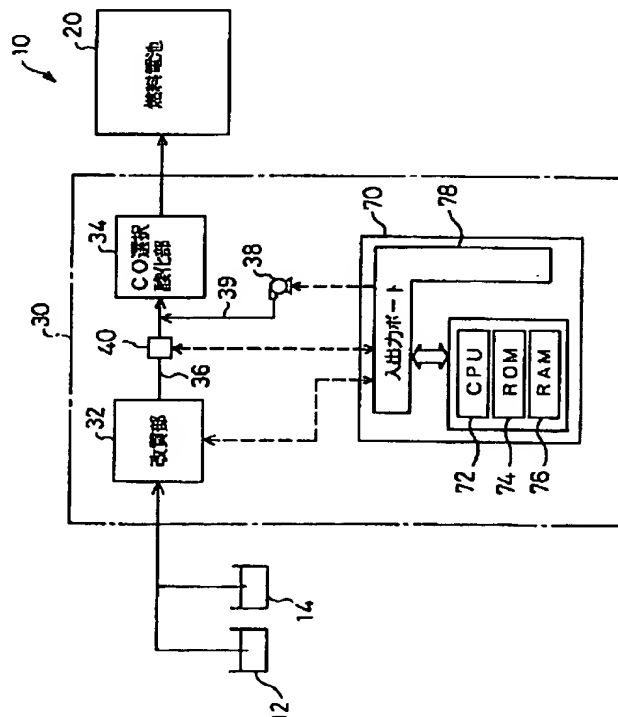
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法

(57) 【要約】

【課題】 広い温度範囲において効果的に水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する。

【解決手段】 燃料電池システム10はCO選択酸化部34を備えており、このCO選択酸化部34は改質部32で生成された改質ガス中の一酸化炭素濃度を極めて低いレベルにまで低減する。CO選択酸化部34には、ジルコニアからなる担体にルテニウムを担持させた一酸化炭素選択酸化触媒が充填されている。ジルコニア担体に担持されたルテニウム触媒は、一酸化炭素濃度を十分に低減可能な温度範囲が80℃～200℃と極めて広いため、CO選択酸化部34では厳密な温度管理を行なう必要がない。また、負荷が変動してCO選択酸化部34での処理量が増減し、CO選択酸化部34の内部温度が変化した場合にも安定して一酸化炭素濃度を低減することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、

前記水素リッチガスに、一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入する酸化ガス導入手段と、一酸化炭素選択酸化触媒を有する一酸化炭素選択酸化反応部とを、

前記酸化ガスが導入された前記水素リッチガスが前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面を通過するように接続してなり、

前記一酸化炭素選択酸化触媒は、少なくともジルコニアを含有する担体に、一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させた触媒である一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項2】 前記一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分は、ルテニウムである請求項1記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項3】 前記少なくともジルコニアを含有する担体は、安定化ジルコニアからなる担体である請求項1または2記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項4】 前記少なくともジルコニアを含有する担体は、天然産のジルコニア系材料からなる担体である請求項1または2記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項5】 一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減方法であって、

前記水素リッチガスに一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入し、

少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させてなる一酸化炭素選択酸化触媒を有する一酸化炭素選択酸化反応部内部に、前記酸化ガスを導入した前記水素リッチガスを通過させる一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項6】 前記一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分は、ルテニウムである請求項5記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法に関し、詳しくは水素リッチなガス中の一酸化炭素濃度を低減させる一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法に関する。

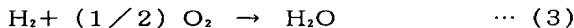
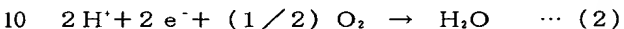
【0002】

【従来の技術】従来、このような一酸化炭素濃度低減装置としては、アルミナなどの担体上に担持されたロジウムまたはルテニウムからなる触媒を備える装置が提案されている（例えば、特開平5-201702）。この装置に水素リッチガスと所定量の酸素とを導入すると、ロ

ジウムまたはルテニウムからなる触媒が、水素の酸化反応に優先して一酸化炭素の酸化反応を促進し、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低下させることができる。

【0003】このような一酸化炭素濃度低減装置は、例えば固体高分子型燃料電池やりん酸型燃料電池等を備える燃料電池システムにおいて用いられる。以下に、これらの燃料電池で起こる電気化学反応を示す。

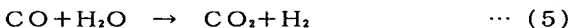
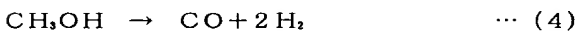
【0004】



【0005】(1)式はアノードにおける反応を示し、(2)式はカソードにおける反応を示し、(3)式は電池全体で行なわれる反応を示す。ここに示すように、燃料電池の電池反応を進行させるためには、その陰極側に水素を含有する燃料ガスを供給し、その陽極側に酸素を含有する酸化ガスを供給する必要がある。このとき、これらのガス中に一酸化炭素が混在していると、混在する一酸化炭素が燃料電池に備えられた白金触媒に吸着して触媒としての機能を低下させてしまう。酸化ガスとしては通常は空気等を用いるため触媒機能を低下させる量の一酸化炭素が混在しているおそれはないが、燃料ガスには少量の一酸化炭素が混在してしまうため、陰極側で進行する水素の分解反応が阻害されて燃料電池の性能が低下してしまうおそれがある。

【0006】このように燃料ガスに一酸化炭素が混合してしまうのは、燃料ガスを炭化水素の改質によって生成することに起因する。上記燃料電池を備えるシステムは、通常は所定の燃料改質装置を備え、この燃料改質装置で炭化水素を改質して水素リッチな燃料ガスを生成して燃料電池の陰極側に供給している。このような改質反応の例として、以下にメタノールを水蒸気改質する反応を示す。

【0007】



【0008】メタノールの水蒸気改質反応は、(4)式に示すメタノールの分解反応と、(5)式に示す一酸化炭素の変成反応とが同時に進行し、全体として(6)式の反応が起こって二酸化炭素を含有する水素リッチガスが生成される。これらの反応が完全におこなわれるならば最終的に一酸化炭素が生じることはないが、実際の燃料改質装置においては、上記(5)式の反応を完全に行なわせることは困難であるため、燃料改質装置で改質された燃料ガス中には副生成物としての一酸化炭素が含まれることになる。

【0009】従って、燃料電池に燃料ガスを供給する際には、上記一酸化炭素濃度低減装置によって燃料ガス中の一酸化炭素濃度の低減が図られていた。一酸化炭素濃

度低減装置内で進行する一酸化炭素の酸化反応を以下の(7)式に示す。なお、燃料電池に供給される燃料ガス中に許容される一酸化炭素濃度は、りん酸型燃料電池の場合は数%程度以下であり、固体高分子型燃料電池の場合には数ppm程度以下である。

【0010】



【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ロジウムまたはルテニウムからなる触媒を用いた一酸化炭素濃度の低減反応においては、一酸化炭素濃度低減に有効な温度範囲が所定の範囲内に限られているという問題があった。そのため、このような触媒を備えた一酸化炭素濃度低減装置を、実際に燃料電池システムの燃料ガス供給装置に組み込んだ場合に、一酸化炭素濃度を十分に低減できない場合が生じるおそれがあった。上記した所定の範囲内の有効な温度範囲よりも低い温度では、触媒の酸化活性が低いために一酸化炭素の酸化反応が進み難く、一酸化炭素濃度が十分に低減されなくなる。また、上記有効な温度範囲よりも高い温度では、燃料ガス中に混在する微量の一酸化炭素の選択的な酸化が行なわれ難くなる。すなわち、豊富に存在する水素が酸化されてしまい、一酸化炭素の酸化反応が充分に行なわれなくなってしまう。

【0012】さらに、一酸化炭素濃度低減装置における反応温度が高い場合には、一酸化炭素の酸化反応が進行するだけでなく、一酸化炭素を生成する反応が活発化してしまうという問題が生じる。ロジウムやルテニウムからなる触媒を備えた一酸化炭素濃度低減装置では、

(7)式に示した一酸化炭素の酸化反応のほかに、既述した(5)式に示す一酸化炭素の変成反応(以下、シフト反応と呼ぶ)および(5)式の逆反応(以下、逆シフト反応と呼ぶ)が起こり、この逆シフト反応によって一酸化炭素の生成が行なわれてしまう。(5)式に示した一酸化炭素の変成反応の逆反応を以下の(8)式に示す。

ここで、(5)式のシフト反応は発熱反応であり、(8)式の逆シフト反応は吸熱反応である。

【0013】



【0014】この(5)式および(8)式に示す反応は可逆反応であって、反応物および生成物を構成するいずれかの物質の濃度や周囲の温度などが変化して平衡が移動すると、(5)式と(8)式に示すいずれかの反応が活発化する。したがって、一酸化炭素濃度低減装置内の温度が上昇すると、吸熱反応である(8)式の逆シフト反応が活発化して一酸化炭素が生成されてしまう。

(7)式に示す一酸化炭素の酸化反応に比べれば(8)式の逆シフト反応は僅かにしか進行しないが、一酸化炭素濃度を数ppm程度に低減することが要求される場合には、この(8)式の逆シフト反応は無視し難いものと

なる。

【0015】そこで、従来の一酸化炭素濃度低減装置を用いる場合には、効率よく一酸化炭素濃度の低減を行なうために、一酸化炭素濃度低減装置内部の温度と、燃料改質装置から一酸化炭素濃度低減装置に供給される燃料ガスの温度とを制御し、所定の温度範囲内で一酸化炭素濃度低減反応を行なわせる必要があった。すなわち、

(7)式の一酸化炭素の酸化反応は充分に行なわれる温度であって、(8)式の逆シフト反応は抑えられる温度範囲内で一酸化炭素濃度低減反応を行なわせる必要があった。このような所定の温度範囲内では一酸化炭素濃度を十分に低減することが可能であるが、発熱反応である一酸化炭素の酸化反応が進行し続ける一酸化炭素濃度低減装置内部の温度を所定範囲内に維持することは容易ではない。特に、燃料電池に接続する負荷の大きさが変動することによって一酸化炭素濃度低減装置における処理量変動する場合には、装置内部の温度制御は困難となる。

【0016】このように一酸化炭素濃度低減装置内の温度制御が困難であるにもかかわらず、燃料電池の出力の安定性を確保するためには、一酸化炭素濃度が十分に低いガスを安定して供給し続けることが求められる。上記一酸化炭素濃度低減装置内の温度変化が一時的に許容範囲を越え、一酸化炭素濃度が十分に低減されない燃料ガスが燃料電池に供給されると、既述したように燃料電池の白金触媒に一酸化炭素が吸着されて電池性能が低下する。このように一旦燃料電池が一酸化炭素の被害を受けると、その後燃料ガス中の一酸化炭素濃度が十分に低減された場合であっても、白金に吸着した一酸化炭素が十分に離脱せず、燃料電池の性能が十分に回復しない場合があるという問題が生じる。

【0017】本発明の一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法は、こうした問題を解決し、広い温度範囲にわたって安定して一酸化炭素濃度を低減することを目的としてなされ、次の構成を採った。

【0018】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の一酸化炭素濃度低減装置は、一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、前記水素リッチガスに、一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入する酸化ガス導入手段と、一酸化炭素選択酸化触媒を有する一酸化炭素選択酸化反応部とを、前記酸化ガスが導入された前記水素リッチガスが前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面を通過するように接続してなり、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、少なくともジルコニアを含有する担体に、一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させた触媒であることを要旨とする。

【0019】以上のように構成された本発明の一酸化炭素濃度低減装置は、酸化ガス導入手段が、一酸化炭素を

含有する水素リッチガスに、一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入する。この酸化ガスを導入した水素リッチガスは、一酸化炭素選択酸化反応部が有する一酸化炭素選択酸化触媒の表面を通過する。この一酸化炭素選択酸化触媒は、少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させてなる。一酸化炭素選択反応部において、前記水素リッチガス中の一酸化炭素は、前記酸化ガス導入手段によって導入された酸化ガス中の酸素を用いて該水素リッチガス中の水素に優先して酸化される。

【0020】このような一酸化炭素濃度低減装置によれば、少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させた触媒を用いて一酸化炭素の選択酸化を行なうため、従来のアルミナ担体を用いる場合に比べて、一酸化炭素濃度を十分に低減可能な温度範囲が広がる。したがって、この一酸化炭素濃度低減装置を用いると、厳密な温度制御を行なうことなく一酸化炭素濃度が極めて低い水素リッチガスを得ることができる。

【0021】本発明の一酸化炭素濃度低減装置において、前記一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分は、ルテニウムである構成も好適である。

【0022】さらに、前記一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分としては、ルテニウムの他、ロジウム、パラジウム、白金など一酸化炭素選択酸化活性を有するもののなかから任意に選択することができる。いずれの触媒金属を用いる場合にも、ジルコニア担体を用いることによって、十分に一酸化炭素濃度を低減できる温度範囲が広がるという効果を得ることができる。

【0023】また、触媒に用いる担体は、少なくともジルコニアを含有していればよく、他の成分を含有していても構わない。また、他の成分を含有することなく、ジルコニアだけから担体を形成することとしてもよい。

【0024】このような一酸化炭素濃度低減装置において、前記少なくともジルコニアを含有する担体は、安定化ジルコニアからなる担体であることとしてもよい。

【0025】また、前記少なくともジルコニアを含有する担体は、天然産のジルコニア系材料からなる担体であることとしてもよい。このような場合には、ジルコニアの精製や安定化の工程を不要とすることができ、より安価に一酸化炭素選択酸化触媒を製造することができる。

【0026】本発明の一酸化炭素濃度低減方法は、一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減方法であって、前記水素リッチガスに一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入し、少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させてなる一酸化炭素選択酸化触媒を有する一酸化炭素選択酸化反応部内部に、前記酸化ガスを導入した前記水素リッチガスを通過させることを要旨とする。

【0027】以上のように構成された本発明の一酸化炭素濃度低減方法は、まず、一酸化炭素を含有する水素リッチガスに一酸化炭素を酸化するための酸素を含有する酸化ガスを導入する。続いて、少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させてなる一酸化炭素選択酸化触媒を有する一酸化炭素選択酸化反応部内部に、前記酸化ガスを導入した前記水素リッチガスを通過させることによって、前記酸化ガス中の酸素を用いて前記水素リッチガス中の一酸化炭素を該水素リッチガス中の水素に優先して酸化し、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する。

【0028】このような一酸化炭素濃度低減方法によれば、少なくともジルコニアを含有する担体に一酸化炭素選択酸化活性を有する活性成分を担持させた触媒によって一酸化炭素の選択酸化を行なうため、従来のアルミナ担体を用いる場合に比べて、一酸化炭素濃度を十分に低減可能な温度範囲が広がる。したがって、厳密な温度管理を要することなく一酸化炭素濃度が極めて低い水素リッチガスを得ることができる。

【0029】

【発明の他の態様】本発明は、以下に示す他の態様をとることも可能である。すなわち、本発明の他の態様としては、水素を含有する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスとの供給を受けて起電力を得る燃料電池を備えた燃料電池システムであって、所定の炭化水素を改質して、一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成する燃料改質装置と、本発明の一酸化炭素濃度低減装置とを備えた燃料電池システムとすることができる。

【0030】以上のように構成された燃料電池システムでは、燃料改質装置において所定の炭化水素を改質して一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成し、一酸化炭素濃度低減装置にこの水素リッチガスを通過させる。一酸化炭素濃度低減装置は、前記水素リッチガスに酸素を含有する酸化ガスを導入し、この水素リッチガスを一酸化炭素選択酸化反応部に通過させることにより、前記酸化ガス中の酸素を用いて前記水素リッチガス中の一酸化炭素を該水素リッチガス中の水素に優先して酸化する。前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減して得られた燃料ガスと、酸素を含有する酸化ガスとの供給を受けて、燃料電池は起電力を得る。

【0031】このような燃料電池システムによれば、一酸化炭素濃度低減装置における一酸化炭素濃度を十分に低減可能な温度範囲が広いと、前記燃料改質装置で生成した水素リッチガスを、温度調節を行なうことなくそのまま一酸化炭素濃度低減装置に供給することが可能となり、システムの構成を簡素化することができる。また、燃料電池に接続した負荷の大きさが変動して、前記燃料改質装置および前記一酸化炭素濃度低減装置における処理量の変動した場合にも、一酸化炭素濃度低減装置において厳密な温度管理を行なうことなく充分に一酸化

炭素濃度を低減することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は、本発明の好適な一実施例である燃料電池システム10の構成の概略を表わすブロック図である。図1に示すように、燃料電池システム10は、メタノールタンク12と、水タンク14と、燃料改質装置30と、燃料電池20とから構成される。

【0033】メタノールタンク12はメタノールを、水タンク14は水を貯蔵しており、所定の供給路を介して燃料改質装置30にメタノールと水とを供給する。燃料改質装置30は、供給されたメタノールおよび水から水素を含有する燃料ガスを生成する。燃料電池20は、燃料改質装置30が生成する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスとの供給を受けて電気化学反応を行ない、起電力を得る。

【0034】ここで、燃料電池20は、固体高分子型燃料電池であり、単セル28を複数積層したスタック構造を備えている。図2は、単セル28の構成を模式的に表わす断面図である。単セル28は、電解質膜21と、アノード22と、カソード23と、セパレータ24、25とから構成されている。

【0035】アノード22およびカソード23は、電解質膜21を両側から挟んでサンドイッチ構造を成すガス拡散電極である。セパレータ24、25は、このサンドイッチ構造をさらに両側から挟みつつ、アノード22およびカソード23との間に、燃料ガス及び酸化ガスの流路を形成する。アノード22とセパレータ24との間には燃料ガス流路24Pが形成されており、カソード23とセパレータ25との間には酸化ガス流路25Pが形成されている。

【0036】ここで、電解質膜21は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。本実施例では、ナフイオン膜（デュポン社製）を使用した。電解質膜21の表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金が塗布されている。触媒を塗布する方法としては、白金または白金と他の金属からなる合金を担持したカーボン粉を作製し、この触媒を担持したカーボン粉を適当な有機溶剤に分散させ、電解質溶液（例えば、Aldrich Chemical社、Nafion Solution）を適量添加してペースト化し、電解質膜21上にスクリーン印刷するという方法をとった。あるいは、上記触媒を担持したカーボン粉を含有するペーストを膜形成してシートを作製し、このシートを電解質膜21上にプレスする構成も好適である。

【0037】アノード22およびカソード23は、共に炭素繊維からなる糸で織成したカーボクロスにより形

成されている。なお、本実施例では、アノード22およびカソード23をカーボクロスにより形成したが、炭素繊維からなるカーボンペーパーまたはカーボンフェルトにより形成する構成も好適である。

【0038】セパレータ24、25は、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されている。セパレータ24、25はその表面に、所定の形状のリブ部を形成しており、既述したように、セパレータ24はアノード22の表面とで燃料ガス流路24Pを形成し、セパレータ25はカソード23の表面とで酸化ガス流路25Pを形成する。ここで、各セパレータの表面に形成されたリブ部の形状は、ガス流路を形成してガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であればよい。本実施例では、平行に形成された複数の溝状にリブ部を形成した。なお、ここではセパレータ24とセパレータ25とを分けて記述したが、実際の燃料電池20では両面にリブ部を形成したセパレータを用い、隣合う単セル28がセパレータを共有する構成とした。

【0039】以上、燃料電池20の基本構造である単セル28の構成について説明した。実際に燃料電池20として組み立てるときには、アノード22、電解質膜21、カソード23からなる構成の間にセパレータを配置して単セル28を複数組積層し（本実施例では100組）、その両端に緻密質カーボンや銅板などにより構成される集電板を配置することによってスタック構造を構成する。

【0040】なお、図1では燃料電池20のアノード側に供給される燃料ガスの供給系統だけを記載したが、カソード側には図示しない酸化ガス供給装置が接続されており、この酸化ガス供給装置によって加圧空気が供給されている。また、燃料電池20には、図示しない燃料ガス排出装置および酸化ガス排出装置が接続されており、各電極での電気化学反応に供された後の燃料排ガスおよび酸化排ガスが燃料電池20の外部に排出される。

【0041】次に、燃料改質装置30について説明する。燃料改質装置30は、改質部32と、CO選択酸化部34と、一酸化炭素センサ40と、ブロワ38と、制御部70とを主な構成要素とする。改質部32は、メタノールと水との供給を受けて水素リッチな改質ガスを生成する。CO選択酸化部34は、この改質ガス中の一酸化炭素を酸化して改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減し、一酸化炭素濃度が所定量以下の燃料ガスにする。一酸化炭素センサ40は、改質部32で生成された改質ガスをCO選択酸化部34に供給する連絡管36に設けられており、改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出する。ブロワ38は、連絡管36の一酸化炭素センサ40よりも下流側に接続された導入管39を介して連絡管36に酸素を含有する酸化ガス（本実施例では空気）を導入する。制御部70は、燃料改質装置30の各部の運転状態

10

20

30

40

50

を制御する。以下に、これら燃料改質装置 30 を構成する各部についてさらに詳しく説明する。

【0042】改質部 32 は、メタノールタンク 12 からのメタノールと水タンク 14 からの水との供給を受けて、既述した (4) 式および (5) 式に示す反応によって、水素と二酸化炭素とを含有する改質ガスを生成する。既述したように (5) 式に示す一酸化炭素の変成反応は、実際には完全に行なわれることが困難であるため、生成された改質ガス中には副生成物としての一酸化炭素が所定量混在することになる。改質ガス中の一酸化炭素濃度は、改質部 32 に充填される触媒の種類、改質部 32 の運転温度、改質部 32 に供給されるメタノールおよび水の単位触媒体積当たりの供給流量などによって決まる。本実施例では、改質部 32 に充填する触媒として、Cu-Zn 触媒を用いた。

【0043】この Cu-Zn 触媒は、共沈法によって製造される酸化金属からなる触媒で、直径 1/8 インチのタブレットに成形したものである。改質部 32 には、この Cu-Zn 触媒が充填されている。メタノールおよび水は、改質部 32 の上流に設けられた図示しない蒸発器において気化され、メタノールおよび水からなる混合気体は、原燃料ガスとして改質部 32 に供給される。改質部 32 内部に導入された原燃料ガスは上記改質触媒と接触し、改質触媒表面では改質反応が進行する。改質反応の進行に伴って水素と二酸化炭素が生成され、水素リッチな改質ガスが連絡管 36 に供給される。

【0044】なお、改質部 32 で行なわれる改質反応は全体として吸熱反応であることから (6) 式の反応)、反応に必要な熱量を得るために改質部 32 は図示しない燃焼部を備えている。この燃焼部は、燃焼のための燃料としてメタノールタンク 12 からメタノールの供給を受けている。燃焼部に供給されるメタノール量を制御することによって、改質部 32 の運転温度は 220℃～300℃の範囲に制御される。ここで、改質部 32 は所定の導電ラインによって制御部 70 に接続されており、制御部 70 によって燃焼部へのメタノールの供給量や改質部 32 へのメタノールおよび水の供給量が制御されている。

【0045】CO 選択酸化部 34 は、改質部 32 で生成された改質ガスと酸化ガスとの供給を受けて、改質ガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化し、改質ガスを一酸化炭素濃度の低い燃料ガスとする。すなわち、CO 選択酸化部 34 は、燃料改質装置 30 における一酸化炭素濃度低減部として働く。CO 選択酸化部 34 には、ルテニウム触媒を担持したジルコニアペレットが充填されている。改質ガスにこの CO 選択酸化部 34 を通過させて得られる燃料ガス中の一酸化炭素濃度は、CO 選択酸化部 34 の運転温度、供給される改質ガス中の一酸化炭素濃度、CO 選択酸化部 34 へ供給される改質ガスの単位触媒体積当たりの流量などによって定まる。この CO 選

択酸化部 34 の構成は本発明の要部に対応するものであり、詳しい説明は後述する。

【0046】一酸化炭素センサ 40 は、CO 選択酸化部 34 に供給される改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出するセンサであるが、その構造の概略を図 3 に示す。図示するように、一酸化炭素センサ 40 は、電解質膜 41 と、2 枚の電極 42、44 と、金属板 46、48 と、2 個のホルダ 50、52 と、絶縁性部材 54 とを備える。電解質膜 41 は、フッ素系樹脂などの固体高分子材料により形成されたプロトン導電性の膜体である。電極 42、44 は、白金または白金と他の金属からなる合金の触媒が練り込められたカーボクロスから形成され、触媒が練り込められた面で電解質膜 41 を挟持してサンドイッチ構造を成す。金属板 46、48 は、メッシュ状の金属板であって、このサンドイッチ構造を両側から挟むことによってサンドイッチ構造の撓みを防いでいる。ホルダ 50、52 は、電気伝導性に優れた材料によって形成されており、上記サンドイッチ構造および金属板 46、48 を保持している。絶縁性部材 54 は、上記ホルダ 50、52 を電氣的に絶縁状態で連結する。以下、さらに詳しく一酸化炭素センサ 40 の構成について説明する。

【0047】ホルダ 50、52 は、円柱の内部にフランジ 50a、52a を持つ形状で、そのフランジ 50a、52a で電解質膜 41、電極 42、44 および金属板 46、48 を挟持する。ホルダ 52 の電解質膜 41 側には、リング 56 が設けられており、一方の電極側の雰囲気が他方の電極側に漏れるのを防止している。ホルダ 50、52 の外周には、ネジ 50b、52b が切られており、これらネジ 50b、52b と絶縁性部材 54 の内側に切られた 2 つのネジ 54a、54b とを互いに螺合することにより、両ホルダ 50、52 は、その間の電極 42、電解質膜 41 および電極 44 を挟持した状態で連結される。

【0048】また、一酸化炭素センサ 40 は、一方のホルダ 50 にネジ合にて連結することにより改質ガスを電極 42 に導くガス流入通路 58 を形成する通路部材 57 を備えている。この通路部材 57 は、絶縁性の材料から形成されており、連絡管 36 に形成された取り付け口 36a に螺合されている。なお、他方のホルダ 52 には、特別なガス通路は接続されておらず、電極 44 は大気に開放された状態となっている。

【0049】さらに、この一酸化炭素センサ 40 は、両ホルダ 50、52 に設けられた検出端子 50T、52T に電氣的に接続され、電極 42、44 間に生じる起電力を測定する電気回路 60 を備えている。この電気回路 60 は、電圧計 62 と負荷電流調整用の抵抗器 64 とから構成されており、この電圧計 62 は制御部 70 に接続されている。なお、改質ガスが供給される電極 42 側のホルダ 50 の検出端子 50T はマイナス極、大気に連通す

る電極 4 4 側のホルダ 5 2 の検出端子 5 2 T はプラス極となるように電圧計 6 2 が接続されている。

【0050】この一酸化炭素センサ 4 0 では、電極 4 2 側に改質ガスが供給されると、電解質膜 4 1 を介して電極 4 2, 4 4 間に起電力が生じ、この起電力を電気回路 6 0 の電圧計 6 2 を用いて検出している。ここで、電解質膜 4 1 と電極 4 2, 4 4 とからなる構造は固体高分子型燃料電池を構成する単セル 2 8 と同様の構造であり、このような構造に一酸化炭素を含有する改質ガスを供給すると、一酸化炭素による触媒の被毒を受けてその起電力は低下する。この起電力の低下は一酸化炭素濃度が高いほど大きくなる。したがって、一酸化炭素濃度と電圧計 6 2 の測定値との関係を予め調べておくことにより、改質ガス中の一酸化炭素濃度を測定することができる。

【0051】制御部 7 0 は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路として構成され、詳しくは、予め設定された制御プログラムに従って所定の演算などを実行する CPU 7 2 と、CPU 7 2 で各種演算処理を実行するのに必要な制御プログラムや制御データなどが予め格納された ROM 7 4 と、同じく CPU 7 2 で各種演算処理を実行するのに必要な各種データが一時的に読み書きされる RAM 7 6 と、一酸化炭素センサ 4 0 の電圧計 6 2 からの信号や図示しない各種センサからの検出信号を入力すると共に CPU 7 2 での演算結果に応じて改質部 3 2、CO 選択酸化部 3 4、ブロワ 3 8 および一酸化炭素センサ 4 0 などに駆動信号を出力する入出力ポート 7 8 などを備える。

【0052】次に、本発明の要部に対応する CO 選択酸化部 3 4 の構成について説明する。まず最初に、この CO 選択酸化部 3 4 に充填される CO 選択酸化触媒の製造の様子について説明する。図 4 は、CO 選択酸化触媒の製造の様子を表わす工程図である。CO 選択酸化触媒は、既述したように、ジルコニアからなる担体の表面にルテニウムを担持させたものである。まず、直径 2 ～ 3 mm 程度の安定化ジルコニアによって形成された多孔質体であるジルコニアペレットを蒸留水に浸漬する（ステップ S 1 0 0）。安定化ジルコニアとは、立方晶系酸化物からなる安定化剤を添加して焼成することによって、立方晶系の状態で安定化した固溶体となったジルコニアをいう。本実施例では、安定化剤としてイットリアを添加した安定化ジルコニアを用いた。

【0053】これとは別に塩化ルテニウム水溶液を用意し、蒸留水に浸漬したジルコニアペレットを攪拌しているところへ、この塩化ルテニウム水溶液を徐々に滴下してルテニウム塩をジルコニアペレットに吸着させる（ステップ S 1 1 0）。次に、ルテニウム塩が吸着したジルコニアペレットを取り出し、水分を蒸発乾燥させ（ステップ S 1 2 0）、水素還元雰囲気中で 2 時間程度 5 0 0 ℃に加熱してジルコニアペレット上のルテニウムを還元すると共に残留している塩素を完全に除去して（ステッ

プ S 1 3 0)、CO 選択酸化触媒としてのルテニウム触媒を完成させる。

【0054】この製造方法において、ジルコニアペレットへのルテニウムの担持密度は、塩化ルテニウムの量とペレット量との比率を変えることによって任意の担持密度とすることができる。この担持密度が低すぎると一酸化炭素濃度を低減する効果が不十分となるおそれがあるが、担持密度が高すぎても担持密度に見合った一酸化炭素濃度の低減効果が得られなくなる。本実施例では担持密度を、0.5 wt % ないし 1 wt % とした。また、ステップ S 1 3 0 の還元温度を調節することにより、ジルコニアペレットに担持させるルテニウムの粒径を調節することができる。上記実施例のように 5 0 0 ℃でルテニウムの還元を行なうとルテニウムの粒径は約 1 nm となるが、ルテニウムの還元温度およびルテニウムの粒径として他の数値を選択してもよい。

【0055】また、上記製造方法では、ルテニウムをジルコニアペレットに担持させるのに塩化ルテニウムを用いたが、硝酸ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、塩化ルテニウム酸、塩化ルテニウム酸アンモニウム、水酸化ルテニウム、ルテニウム酸カリウムなどを単独あるいは 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、ジルコニア担体にルテニウムを担持させた触媒の製造は、上記以外の製造方法によってもよく、充分な触媒活性が得られればよい。

【0056】次に、ジルコニア担体にルテニウムを担持させた触媒の性能について説明する。図 5 は、上記ジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒が一酸化炭素濃度を低減する性能を、モデルガスを用いて、所定の温度範囲において評価した結果を示すグラフである。ここでは、本実施例のジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒（触媒 1）と、アルミナ担体に担持させたルテニウム触媒（触媒 2）およびアルミナ担体に担持させた白金触媒（触媒 3）との比較を行なった。アルミナ担体に担持させたルテニウム触媒は、直径 2 ～ 3 mm のアルミナペレットに粒径 0.5 nm ないし 2 nm のルテニウムを 0.5 wt % 担持させたものであり、アルミナ担体に担持させた白金触媒は、直径 2 ～ 3 mm のアルミナペレットに粒径 0.5 nm ないし 2 nm の白金を 0.5 wt % 担持させたものである。これら 3 種類の触媒担持ペレットは、所定の反応器内にそれぞれ 1 0 c c ずつ充填して、一酸化炭素濃度低減器として用意した。

【0057】モデルガスとしては、予め CO = 0.5 %、CO₂ = 24.5 %、H₂ = 75 % のボンベガスを用意し、6 0 ℃のバブラーを用いてこのガスに水蒸気を付加した。このモデルガスの組成は、上述した燃料改質装置 3 0 における改質部 3 2 によってメタノールを水蒸気改質して得られる改質ガスの平均的な組成に相当する。さらにこのモデルガスに対して、酸素と一酸化炭素とのモル比 [O₂] / [CO] が値 3 となるように空気を混

合し、空気を混合したモデルガスを触媒に通過させた。このとき、ポンペガスの流量は800cc/minとして、モデルガスを上記それぞれの一酸化炭素濃度低減器に供給した。

【0058】この酸素と一酸化炭素とのモル比 $[O_2] / [CO]$ の値によって一酸化炭素濃度低減の効率は変化する。後述するように、本実施例の電源システム10では、酸素と一酸化炭素とのモル比 $[O_2] / [CO]$ として値3を採用しているため、この一酸化炭素選択酸化触媒の性能の評価時にも同じ値を採用した。

【0059】図5のグラフに示すように、アルミナ担体に担持させたルテニウム触媒（触媒2）およびアルミナ担体に担持させた白金触媒（触媒3）を用いる場合には、燃料電池に供給する燃料ガスとして許容される一酸化炭素濃度である数ppm以下にまで一酸化炭素濃度を低減できるのは、150℃前後の狭い温度範囲に限られる。これに対して、ジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒（触媒1）を用いる場合には、80から200℃という広い温度範囲において一酸化炭素濃度を数ppm以下にまで低減することができる。

【0060】本実施例のジルコニア担体に担持されたルテニウム触媒では、上述したように一酸化炭素濃度を十分に低減可能な温度範囲が広いが、このことは、ジルコニア担体を用いることが一酸化炭素を酸化する活性が高い温度範囲を広くするという効果を示すことに加えて、特に高温部では、反応温度が高いときに活性化される

（8）式の逆シフト反応を抑制する効果があるためと考えられる。一般的にジルコニア担体はアルミナ担体に比べて水との反応性が高く、 H_2O を活性化する作用を有していると言われている。そのため、（7）式のシフト反応では左辺の水分子が活性化されるため反応が促進され、（8）式の逆シフト反応では右辺の水分子が活性化されるため反応が抑制されると考えられる。このようなジルコニア担体の性質から、ジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒は、逆シフト反応によって一酸化炭素が生成されてしまうのを抑えることができ、高温部においても充分に一酸化炭素濃度を低減できるものと考えられる。

【0061】次に、こうして構成された燃料電池システム10の燃料改質装置30において行なわれるCO選択酸化部34への酸化ガスの導入量の制御について説明する。CO選択酸化部34で行なう一酸化炭素の酸化反応に要する酸素は、酸化ガスとしてブロウ38によって送り込まれるが、このときの酸化ガスの導入量は、酸素と一酸化炭素のモル比 $[O_2] / [CO]$ に基づいて制御されている。基準となる酸素と一酸化炭素のモル比 $[O_2] / [CO]$ の値は、実験的に好ましい値として求めた。

【0062】一酸化炭素の酸化反応が理想的に行なわれるときに要する酸素量によればこのモル比は値0.5と

なるが、一酸化炭素濃度低減器内で充分に一酸化炭素の酸化反応を行なわせるためにはこれ以上の酸素を加える必要がある。しかし、酸素量が多すぎると水素の酸化が進行してしまい、また、酸素量を増やすために加える空気量を増すことによって燃料ガス中の水素分圧が低下してしまうという問題を生じる。そこで、空気量を増やすことによる弊害が許容できる範囲内で、充分に一酸化炭素の酸化が行なわれる酸素量を実験的に求めると、上記モル比が値2～3が好ましいという結果が得られ、本実施例では酸素と一酸化炭素のモル比として値3を採用した。

【0063】燃料改質装置30の運転が開始されると、制御部70において、CO選択酸化部酸化ガス導入処理ルーチンが所定時間ごとに実行され、酸素と一酸化炭素のモル比 $[O_2] / [CO]$ の値が上記の値となるように制御される。ここでは、本ルーチンは100msecごとに実行することとした。

【0064】本ルーチンが実行されると、CPU72は、一酸化炭素センサ40により検出される連絡管36内の改質ガス中の一酸化炭素濃度COを読み込む（ステップS200）。この一酸化炭素濃度COの読み込みは、一酸化炭素センサ40の電圧計62により検出される電極42, 44間の電圧を読み込み、読み込んだ電圧に対応する一酸化炭素濃度を、予めROM74に記憶させてある電極42, 44間の電圧と一酸化炭素濃度との関係を示す図示しないマップを参照して求める。

【0065】次に、求めた一酸化炭素濃度COに対して、酸素と一酸化炭素のモル比 $[O_2] / [CO]$ が値3となるよう酸化ガスの導入量Q1を算出する（ステップS210）。続いて、算出した酸化ガスの導入量Q1と前回このルーチンが実行されたときに算出した酸化ガスの導入量との偏差 $\Delta Q1$ を算出すると共に（ステップS220）、酸化ガスの導入量を偏差 $\Delta Q1$ だけ増加させるためのブロウ38の駆動増加量 $\Delta S1$ を求め（ステップS230）、ブロウ38の駆動量を駆動増加量 $\Delta S1$ だけ増加する（ステップS240）。これによって、改質ガス中の一酸化炭素濃度に応じた量の酸素を含有した酸化ガスがCO選択酸化部34に供給される。このように、改質ガス中の一酸化炭素量に応じて酸素量が常に適切な値に制御されるため、極めて一酸化炭素濃度が低い燃料ガスを得ることができる。

【0066】次に、CO選択酸化部34での温度調節について説明する。このCO選択酸化部34が備える一酸化炭素選択酸化触媒は、既述したように、80℃～200℃の温度範囲にわたって充分な一酸化炭素濃度低減活性を有するため、改質部32とCO選択酸化部34とを接続する連絡管36において約200℃に達している改質ガスをそのままCO選択酸化部34内に導き、一酸化炭素選択酸化反応に供することができる。この一酸化炭素選択酸化反応は発熱反応であるため、CO選択酸化部

34は図示しない冷却部によって積極的に冷却を行ない温度が上昇し過ぎるのを防いでいる。

【0067】冷却の方法としては、例えば、メタノールや水によって冷却する方法を採ることができる。メタノールタンク12および水タンク14から供給されるメタノールおよび水を、改質部32に供給する前にCO選択酸化部34の外周部を循環させて熱交換を行なわせる。メタノールおよび水は既述した蒸発器によって気化された後に改質部32に供給されるため、このメタノールおよび水をCO選択酸化部34での熱交換によって予め昇温させることによって、蒸発器で要するエネルギーを節減することができる。また、メタノールおよび水を用いてCO選択酸化部34を積極的に冷却することによって、CO選択酸化部34を通過する改質ガスの温度を、発熱反応を進行しているにもかかわらず低下させることができる。

【0068】CO選択酸化部34の出口付近での燃料ガスの温度が約100℃程度となるように冷却部を構成するならば、CO選択酸化部34から排出された燃料ガスをそのまま燃料電池20に供給することが可能となる。あるいは、CO選択酸化部34から燃料電池20へ通じる燃料供給路に、温度センサとともに所定の冷却装置を設け、燃料電池20の運転温度である80℃から100℃の範囲に燃料ガスを降温させることとしてもよい。また、CO選択酸化部34に設ける冷却部の冷却の方法としては、上記したメタノールや水を用いる方法の他、空冷や油冷など他の方法によることとしてもよい。

【0069】以上説明した本実施例の燃料電池システム10が備える燃料改質装置30によれば、一酸化炭素濃度の極めて低い燃料ガスを生成することができる。ここで、一酸化炭素改質触媒としてジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒を用いているため、燃料電池に供給する燃料ガスに許容される濃度以下に一酸化炭素濃度を低減することができる反応温度の範囲が80℃から200℃と広く、CO選択酸化部34の内部温度が変化することによって一酸化炭素濃度が十分に低減されなくなってしまうというおそれがない。したがって、CO選択酸化部34の内部温度およびCO選択酸化部34に導入する改質ガスの温度の制御が容易になるという効果を奏する。

【0070】すなわち、一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であるため酸化反応が進行するにつれてCO選択酸化部内部の温度が上昇してしまうが、本実施例のCO選択酸化部34ではジルコニア担体に担持させたルテニウム触媒を備えているため、その内部温度を200℃以下に保つだけで効果的に一酸化炭素濃度を低減することができ、CO選択酸化部34内部の温度や温度分布の制御を厳密に行う必要がない。上記実施例では、CO選択酸化部34を積極的に冷却して、CO選択酸化部34の出口に近づくほど燃料ガスが降温する構成としたが、CO

選択酸化部34の内部温度を200℃以下に保つ制御を行なうだけで、一酸化炭素選択酸化反応を十分に進行させることができる。

【0071】さらに、改質部32では220℃から300℃の温度範囲で改質反応が行なわれるためCO選択酸化部34に供給される改質ガスは約200℃となっているが、充分に一酸化炭素濃度を低減可能な温度範囲が80℃から200℃であるため、改質ガスの温度を積極的に下げることなくそのままCO選択酸化部に導入することができる。CO選択酸化部34に導入する改質ガスの温度を低下させる構造が必要ないことから、システム全体の複雑化を抑えることができる。

【0072】また、CO選択酸化部34で充分に一酸化炭素濃度を低減可能な温度範囲が80℃から200℃であるため、一酸化炭素選択酸化反応を行ないながら、一酸化炭素選択酸化反応の効率を低下させることなく、改質ガスを降温させることができる。そのため、CO選択酸化部34から供給される燃料ガスの温度を充分に下げておくことができ、燃料電池20に燃料ガスを供給する際の燃料ガスの温度の制御が容易となる。

【0073】さらに本実施例のCO選択酸化部34は、充分に一酸化炭素濃度を低減することができる温度範囲が広いことから、負荷変動が大きい燃料電池システムにおいて特に有利に用いることができるという効果を奏する。燃料電池に接続した負荷の大きさが変動する場合には、その変動量に応じて燃料電池に供給する燃料ガスおよび酸化ガスの量を増減する必要があり、供給する燃料ガス量を増減するためには、燃料改質装置30で生成する燃料ガス量、ひいてはCO選択酸化部34における処理量を増減する必要がある。発熱反応である一酸化炭素の酸化反応を行なう処理量が急激に増減する場合には、記述した流体との熱交換などの方法で温度調節を行なっても、CO選択酸化部34内の温度が急激に上昇あるいは下降してしまうことがある。このような温度変化が起こると、充分に一酸化炭素濃度を低減可能な温度範囲が狭い場合には一時的に燃料ガス中の一酸化炭素濃度が上昇してしまうおそれがあった。本実施例のCO選択酸化部34が備える触媒は、有効な温度範囲が広いため、負荷の変動によって内部温度が変化しても一酸化炭素の酸化反応の効率が低下してしまうことがなく、安定して一酸化炭素濃度を低減することができる。

【0074】大きな負荷変動が予想される場合としては、例えば、燃料電池システムを車両駆動用の電源として搭載する場合を挙げることができる。本実施例の燃料電池システム10を搭載する場合には、車両用のモータの駆動量が急激に増減したり車両が発進あるいは停止してCO選択酸化部34での処理量が増減しても、燃料ガス中の一酸化炭素濃度は許容範囲以下に維持されて、燃料電池20の性能が損なわれることがない。また、このように安定して一酸化炭素濃度を低減するためにCO選

択酸化部34における温度管理を厳密に行なう必要がなく、システム全体の構成を簡素化することができることは、車載の場合のようにスペースに厳しい制限がある場合には特に有利である。

【0075】また、本実施例のCO選択酸化部34では、一酸化炭素センサ40が測定した改質ガス中の一酸化炭素濃度に基づいて改質ガスに混合する酸化ガス量を制御したうえで酸化反応を行なっているため、酸化ガスの不足によって酸化反応の進行が不十分となったり、過剰な酸化ガスの供給による水素の消費（燃焼）や燃料ガス中の水素分圧の不必要な低下が起こってしまうことがない。

【0076】本実施例では、直径2mm～3mm程度のジルコニアペレットを担体として、このジルコニアペレットの表面にルテニウム触媒を担持させる構成としたが、ルテニウム触媒を担持する担体は他の形状であっても構わない。例えば、ハニカムチューブの表面にジルコニアをコーティングし、これを触媒の担体として用いてもよい。また、ハニカムチューブを用いる場合には、上記実施例におけるルテニウムを担持したジルコニアペレットを粉砕し、これに所定の結着材を加えてハニカムチューブ表面に塗布した後に焼成することとしてもよい。その他、ジルコニア担体の形状はいかなる3次元構造としてもよく、導入された改質ガス中の一酸化炭素を酸化する反応を促進するのに十分な表面積を備えていればよい。

【0077】また、本実施例では、担体の材料として所定量のイットリアを添加した安定化ジルコニアを用いたが、ジルコニアに添加する安定化剤としては、この他にも、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムなどを用いることができ、ジルコニアの結晶構造を安定化することができる成分であればよい。また、上記した安定化剤の添加量を減少させた部分安定化ジルコニアによって触媒の担体を形成することとしてもよい。

【0078】あるいは、人工の安定化ジルコニアの代わりに、天然ジルコニアを担体として用いることとしてもよい。天然ジルコニアからなる担体の材料としては、天然鉱石であるジルコンサンドやバデライトを挙げることができる。この場合には、これらの天然鉱石の粉末を所定の形状に成形し（例えば直径3mmの粒子状）、焼成したものを、実施例における安定化ジルコニアペレットの代わりに用いればよい。あるいは、上記成形時にアルミナゾルなどのバインダを混ぜることとしてもよい。天然ジルコニアを用いるならば、安定化ジルコニアを生成する工程が不必要となり、安定化ジルコニアを担体とする場合に比べてコストを低減することができる。

【0079】また、ルテニウム触媒を担持する上記ペレットなどの担体は、安定化ジルコニアや天然ジルコニアによって均質に形成されている必要はなく、他の成分を含有あるいは他の成分と複合体を形成していてもよい。

このような混合物あるいは複合物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ランタン、ゼオライト、水酸化マグネシウムなどを挙げることができる。ここで、ジルコニアを触媒の担体として用いることによって有効な温度範囲が拡大する効果を充分に得るためには、担体における上記他の成分の含有量は、50%以下であることが望ましい。

10 【0080】本実施例では、上記担体に担持させる一酸化炭素選択酸化触媒としてルテニウムを用いたが、一酸化炭素選択酸化活性を有する他種の触媒金属を担体に担持させることとしてもよい。例えば、ロジウムやパラジウムや白金、あるいはこれらの合金を担体に担持させたり、これらの触媒金属の中から選択した複数の金属を同一の担体に担持させることとしてもよい。いずれの場合にもルテニウムを用いる場合同様、有効に一酸化炭素濃度を低減することができる温度範囲が広がるという効果を得ることができる。

20 【0081】実施例では、燃料改質装置30により生成した燃料ガスを固体高分子型燃料電池に供給したが、りん酸型燃料電池など、一酸化炭素による被毒を受ける他種の燃料電池に供給する構成としてもよい。また、供給される水素リッチガス中の一酸化炭素濃度が極めて低いことが要求される燃料電池以外の水素消費機関に供給する構成としてもよい。

30 【0082】実施例では、CO選択酸化部34を、メタノールを改質して水素リッチガスを生成する改質部32と組み合わせたが、CO選択酸化部34は、一酸化炭素を含有する水素リッチガスであれば、その製法にかかわらず水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減するから、他種の水素リッチガス供給機関と組み合わせてもよい。例えば、メタノールに代えてメタンを改質して水素リッチガスを生成する改質部と組み合わせても、有効に一酸化炭素を低減し、本実施例と同様の効果を奏することができる。

40 【0083】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる状態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である燃料電池システム10の構成を表わすブロック図である。

【図2】燃料電池20における単セル28の構成を表わす断面模式図である。

【図3】一酸化炭素センサ40の構成を表わす断面図である。

【図4】CO選択酸化触媒の製造方法を表わすフローチャートである。

50 【図5】実施例のCO選択酸化部34が備える一酸化炭

素選択酸化触媒の性能を評価した結果を表わす説明図である。

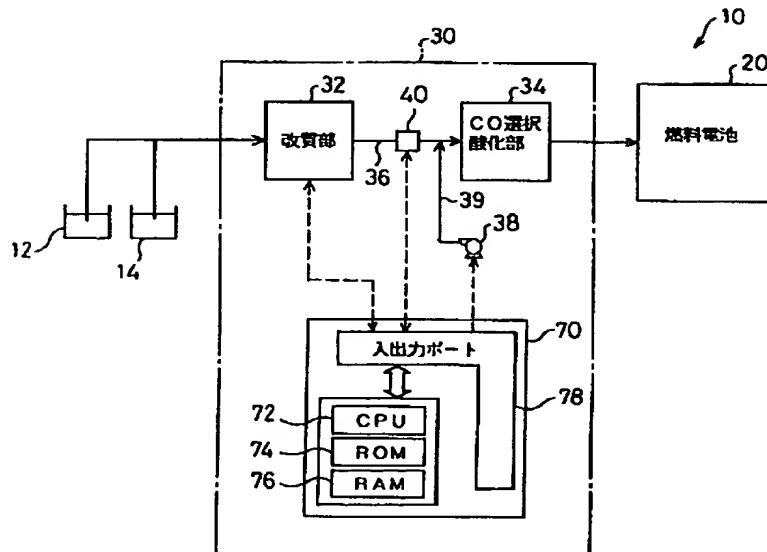
【図6】改質ガスに導入する酸化ガス量を制御する方法を表わすフローチャートである。

【符号の説明】

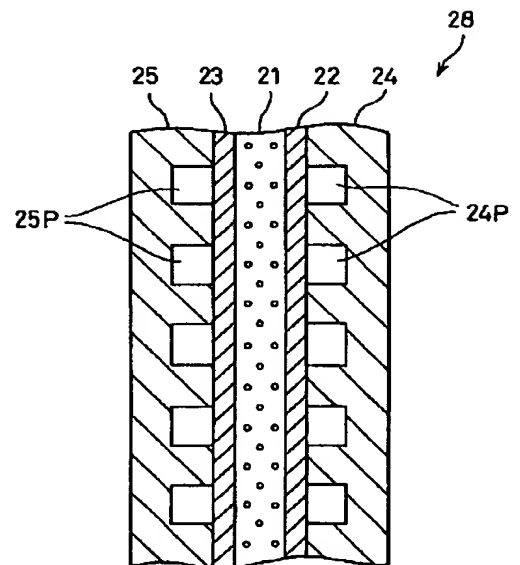
10…燃料電池システム
12…メタノールタンク
14…水タンク
20…燃料電池
21…電解質膜
22…アノード
23…カソード
24, 25…セパレータ
24P…燃料ガス流路
25P…酸化ガス流路
28…単セル
30…燃料改質装置
32…改質部
34…CO選択酸化部
36…連絡管
36a…取り付け口
38…ブロワ

* 39…導入管
40…一酸化炭素センサ
41…電解質膜
42, 44…電極
46, 48…金属板
50, 52…ホルダ
50T, 52T…検出端子
50a, 52a…フランジ
50b, 52b…ネジ
54…絶縁性部材
54a, 54b…ネジ
56…オリング
57…通路部材
58…ガス流入通路
60…電気回路
62…電圧計
64…抵抗器
70…制御部
72…CPU
74…ROM
76…RAM
* 78…入出力ポート

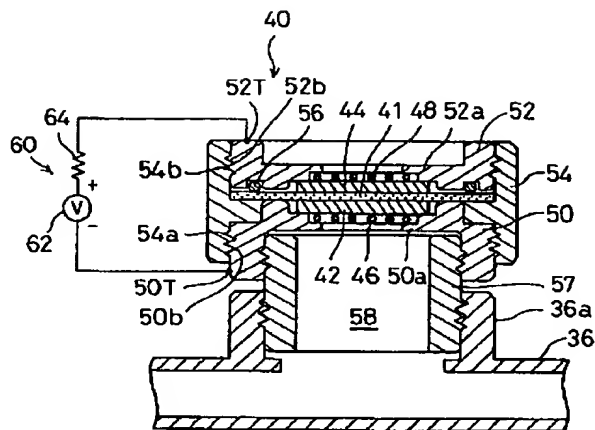
【図1】



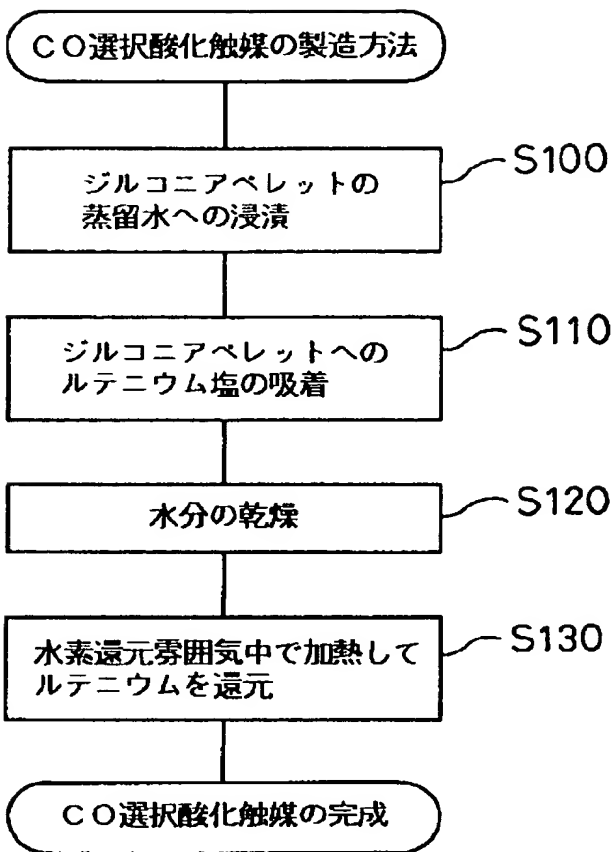
【図2】



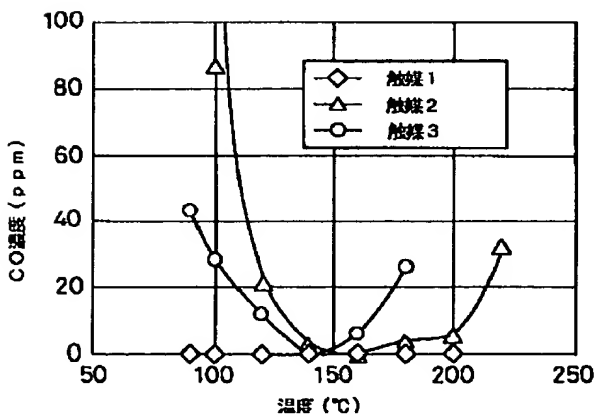
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図6】

